

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002250228

WPI Acc No: 1979-49427B/197927

**Electrophotographic element prodn. by deposition of amorphous silicon -
in glow discharge chamber avoids hazards and gives effective prod.**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: HIRAI Y; KOMATSU T; NAKAGAWA K; FUKUDA T; MISUMI T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 027

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2855718	A	19790628				197927	B
GB 2013725	A	19790815				197933	
JP 54086341	A	19790709				197933	
JP 54099441	A	19790806				197937	
FR 2412874	A	19790824				197940	
US 4265991	A	19810505				198121	
FR 2487535	A	19820129				198209	
GB 2100759	A	19830106				198301	
GB 2102028	A	19830126				198304	
GB 2013725	B	19830223				198308	
JP 58028752	A	19830219				198313	
JP 58028753	A	19830219				198313	
JP 58032009	A	19830224				198314	
GB 2100759	B	19830608				198323	
GB 2102028	B	19830608				198323	
CA 1166505	A	19840501				198422	
US 4451547	A	19840529				198424	
US 4507375	A	19850326				198515	
JP 85035059	B	19850812				198536	
US 4552824	A	19851112				198548	
JP 86061101	B	19861224				198703	
DE 2855718	C	19900215				199007	
US 5576060	A	19961119	US 78971114	A	19781219	199701	
			US 88214045	A	19880630		
			US 90449842	A	19900110		
			US 91695428	A	19910503		
			US 91782098	A	19911024		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		
			US 95487561	A	19950607		
US 5585149	A	19961217	US 78971114	A	19781219	199705	
			US 80214045	A	19801208		
			US 82449842	A	19821215		
			US 85695428	A	19850128		
			US 85782098	A	19850930		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		
US 5640663	A	19970617	US 78971114	A	19781219	199730	
			US 88214045	A	19880630		
			US 90449842	A	19900110		
			US 91695428	A	19910503		
			US 91782098	A	19911024		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		
			US 95487560	A	19950607		
US 5658703	A	19970819	US 78971114	A	19781219	199739	
			US 80214045	A	19801208		
			US 82449842	A	19821215		
			US 85695428	A	19850128		
			US 85782098	A	19850930		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		

			US 95448123	A	19950523	
			US 95483154	A	19950607	
US 5756250	A	19980526	US 78971114	A	19781219	199828
			US 80214045	A	19801208	
			US 82449842	A	19821215	
			US 85695428	A	19850128	
			US 85782098	A	19850930	
			US 91795249	A	19911118	
			US 94351561	A	19941207	
			US 95448123	A	19950523	
			US 95484910	A	19950607	

Priority Applications (No Type Date): JP 785958 A 19780123; JP 77154629 A 19771222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC
US 5576060	A		23	C23C-016/00

Filing Notes

				Div ex application US 78971114
				Div ex application US 88214045
				Cont of application US 90449842
				Div ex application US 91695428
				Cont of application US 91782098
				Cont of application US 91795249
				Cont of application US 94351561
				Div ex application US 95448123
				Div ex patent US 4265991
				Cont of patent US 5257316
US 5585149	A	21	B05D-003/06	Div ex application US 78971114
				Div ex application US 80214045
				Cont of application US 82449842
				Div ex application US 85695428
				Cont of application US 85782098
				Cont of application US 91795249
				Cont of application US 94351561
				Div ex patent US 4265991
				Div ex patent US 4451547
				Div ex patent US 4552824
US 5640663	A	22	G03G-021/00	Div ex application US 78971114
				Div ex application US 88214045
				Cont of application US 90449842
				Div ex application US 91695428
				Cont of application US 91782098
				Cont of application US 91795249
				Cont of application US 94351561
				Div ex application US 95448123
				Div ex patent US 4265991
				Cont of patent US 5257316
				Div ex patent US 5585149
US 5658703	A	21	G03G-005/085	Div ex application US 78971114
				Div ex application US 80214045
				Cont of application US 82449842
				Div ex application US 85695428
				Cont of application US 85782098
				Cont of application US 91795249
				Cont of application US 94351561
				Div ex application US 95448123
				Div ex patent US 4265991
				Div ex patent US 4451547
				Div ex patent US 4552824
				Div ex patent US 5585149
US 5756250	A		G03G-013/22	Div ex application US 78971114
				Div ex application US 80214045
				Cont of application US 82449842
				Div ex application US 85695428
				Cont of application US 85782098
				Cont of application US 91795249
				Cont of application US 94351561
				Div ex application US 95448123

Div ex patent US 4265991
Div ex patent US 4451547
Div ex patent US 4552824
Div ex patent US 5585149

Abstract (Basic): DE 2855718 A

Prodn. of a light-sensitive element for electrophotography is effected by heating a substrate to 50-350 degrees C in an evacuated chamber contg. Si and/or a Si cpd., then introducing a gaseous H cpd., ionising the gas by an electric discharge and depositing a photoconductive amorphous Si film of a certain thickness on the substrate at a rate of 0.05-10 nm/s, whilst the temp. of the substrate is increased from the initial temp.

~~Under suitable conditions, an a-Si film fit for~~
electro-photographic purposes can be produced. The material is not harmful to man or other organisms, does not cause environmental pollution and is resistant to moisture and heat. It has constant electrophotographic properties in any environment, has high resistance to fatigue and corona discharge and gives high quality, contrasty, sharp images with high resolution. It has high sensitivity over almost the entire visible light range and a rapid response. It is resistant to abrasion and solvents and cleans well.

Abstract (Equivalent): US 5658703 A

An image-forming member for electrophotography comprising: a substrate for electrophotography and a photoconductive layer comprising amorphous silicon formed on the substrate, where the photoconductive layer contains 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity type which is selected based on positive or negative polarity of an electrostatic image to be formed, and where the content of the impurity is varied in the layer thickness direction.

Dwg. 0/5

US 5640663 A

In an apparatus for electrophotography which is capable of charging in the dark an image-forming member for electrophotography, irradiating the charged image-forming member with a light to form an electrostatic image, developing a surface of the light-irradiated image-forming member to form a toner image, transferring the toner image formed on the surface of the image-forming member and cleaning the surface of the image-forming member after transferring the toner image, the improvement which comprises:

(a) an image-forming member for electrophotography comprising a substrate for electrophotography and a photoconductive layer formed on the substrate comprising amorphous silicon containing 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and having photoconductivity; and

(b) a blade which is provided at a position suitable for cleaning a toner on the surface of the image-forming member.

Dwg. 6/6

US 5585149 A

Chemical vapor deposition, wherein a photoconductive layer of amorphous silicon and containing 10 to 40 atomic percent hydrogen to provide a dark resistance and an SN ratio suitable for use as an image-forming member for electrophotography is formed on a cylindrical substrate in a deposition chamber, comprises: (a) supplying a deposition gas including a silane gas of a higher order than monosilane to a region adjacent a deposition surface of the substrate; (b) applying an excitation energy to the deposition gas for depositing amorphous hydrogenated silicon on the deposition surface at a deposition rate of 0.5 to 100 Angstrom /sec for a period of time sufficient to form the photoconductive layer while simultaneously rotating the substrate; (c) changing the substrate temperature during the deposition of the photoconductive layer in order to obtain desired electrical and optical properties of the layer; (d) maintaining an internal pressure of the deposition chamber at a reduced pressure of 0.075 to 3 Torr during the deposition process; and (e) after the photoconductive layer is formed, maintaining the photoconductive layer under the reduced pressure in the deposition chamber until the

temperature of the substrate drops below the photoconductive layer forming temperature.

Dwg.5/5

US 5576060 A

Prodn. of an amorphous silicon film comprising not more than 40 atomic % of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity, comprising: introducing a gas contg. silicon atoms and a gas contg. the impurity for controlling conductivity into a film-forming space, where the concentration of the gas contg. the impurity is controlled during film formation to vary the content of the impurity in the thickness direction of the amorphous silicon film.

Dwg.3/5

~~Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; ELEMENT; PRODUCE; DEPOSIT; AMORPHOUS;~~

SILICON; GLOW; DISCHARGE; CHAMBER; AVOID; HAZARD; EFFECT; PRODUCT

Derwent Class: G08; P42; P84; S06; U12

International Patent Class (Main): B05D-003/06; C23C-016/00; G03G-005/085;

G03G-013/22; G03G-021/00

International Patent Class (Additional): C23B-013/02; C23C-014/14;

G03C-005/08; G03G-005/00; G03G-005/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-E04; G06-F07

⑨日本国特許庁(UP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-86341

⑫Int. Cl. ³	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和54年(1979)7月9日
G 03 G 5/08		103 K 111	7381-2H		
G 03 G 5/02		103 K 11	7381-2H	発明の数	1
H 01 L 31/08		99(5) J 42	6655-5F	審査請求	未請求

(全22頁)

⑮電子写真感光体

15

⑯特 願 昭52-154629
⑰出 願 昭52(1977)12月22日
⑱発 明 者 平井裕
東京都新宿区西落合3-12-21
同 小松利行
川崎市高津区久地645
同 中川克己
東京都大田区田園調布2-49-1

⑲発 明 者 三角輝男
取手市大字取手甲65 キヤノン
株式会社内
同 福田忠治
川崎市幸区鹿島田1080の1
⑳出 願 人 キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号
㉑代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

範囲第1項乃至 第3項の電子写真感光体。

1. 発明の名称

電子写真感光体

(5) 周期律表第Ⅰ族Aの元素のドーピング量が $10^{-4} \sim 10^{-1}$ atomic %である特許請求の範囲第4項の電子写真感光体。

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体と光導電層とを有する電子写真感光体に於いて、光導電層を主にアモルファスシリコンで形成した事を特徴とする電子写真感光体。

(6) 光導電層中に不純物として周期律表第Ⅴ族Aの元素がドーピングされている特許請求の範囲第1項乃至第3項の電子写真感光体。

(2) 光導電層中にHがドーピングされている特許請求の範囲第1項の電子写真感光体。

(7) 周期律表第Ⅴ族Aの元素のドーピング量が $10^{-4} \sim 10^{-1}$ atomic %である特許請求の範囲第6項の電子写真感光体。

(3) Hのドーピング量が10~40アトミック%である特許請求の範囲第2項の電子写真感光体。

(8) 表面被覆層を更に有する特許請求の範囲第1項乃至第7項の電子写真感光体。

(4) 光導電層中に不純物として周期律表第Ⅰ族Aの元素がドーピングされている特許請求の範囲第1項乃至第3項の電子写真感光体。

(9) 反射防止層を光導電層上に有する特許請求の範囲第1項乃至第7項の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関する。

従来、電子写真感光体の光導電層を構成する光導電材料としては、Se、CdS、ZnO等の無

機光導電材料やポリ-N-ビニルカルバゾール

(PVK)、トリニトロフルオレノン(TNF)等の有機光導電材料(OPC)が一般的に使用されている。

而乍ら、これ等の光導電材料を使用する電子写真感光体に於いては、未だ諸々の解決され得る可き点があって、ある程度の条件緩和をして、個々の状況に応じて各々適当な電子写真感光体が使用されているのが実情である。

例えば、Seを光導電層形成材料とする電子写真感光体は、Se単独では、その分光感度領域が狭いのでTeやAsを添加して分光感度領

域、光導電層表面は既に腐蝕される為に、その一部が削り取られて、現像剤中に混入したり、複写機内に飛散したり、複写画像中に混入したりして、人体に接触する原因を与える結果を生む。

又、Se系光導電層は、その表面がコロナ放電に、連続的に多回数繰返し晒されると、層の表面付近が結晶化又は酸化を起して光導電層の電気的特性の劣化を招く場合が少なくない。或いは又、光導電層表面が露呈していると、静電帯電の可視化(現像)に因し、液体現像剤を使用する場合、その溶剤と接触する為に耐溶剤性(耐液現性)に優れていることが要求されるが、この点に於いて、Se系光導電層は必ずしも満足しているとは断言し難い。

域を広げることが計られている。

而乍ら、このSeやAsを含むSe系光導電層を有する電子写真感光体は、確かに分光感度領域は改良されるが、光疲弊が大きくなる

ために、同一原稿を連続的に繰返しコピーすると

複写画像の画像濃度の低下やバックグラウンドの汚れ(カブリ)を生じたり、又、引続き他の原稿をコピーすると前の原稿の画像が残像として複写される(ゴースト現像)等の欠点を有している。

而も、Se、殊にAs、Teは人体に対して極めて有害な物質であるので、製造時に於いて、人体への接触がない様な製造装置を使用する工夫が必要であって、装置への資本投下が著しく大きい。更には、製造後に於いても、光導電層が露呈していると、クリーニング等の処理を受ける

の表面を、所謂保護層や電気絶縁層等と称される表面被覆層で覆うことが提案されている。

而乍ら、これ等の改良に關しても、光導電層と表面被覆層との接着性、電気的接触性及び表面被覆層に要求される電気的特性や表面性の点に於いて充分なる解決が成されるとは云い難いのが実情である。

又、別には、Se系光導電層は、通常の場合真空蒸着によって形成されるので、その為の装置への著しい資本投下を必要とし且つ所望の光導電特性を有する光導電層を再現性良く得る為には、蒸着温度、蒸着基板温度、真空度、蒸着速度、冷却速度等の各種の製造パラメーターを厳密に調整する必要がある。更に、表面被覆層は、光導電層表面に、フィルム状のものを被覆するか、又は表面被覆層形成材

7.0 2.0 1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0

殆んどないが、ZnO バインダー系光導電層は光感度が低く、分光感度領域が狭く、光疲労が著しい、応答性が遅い等の欠点を有している。

又、最近注目されている PVK や TNF 等の有機光導電材料を使用する電子写真感光体について

は、表面が導電処理されたポリエチレンテレフタレート等の適当な支持体上に PVK や TNF 等の有機光導電材料の塗膜を形成するだけで光導電層を形成出来るという製造上に於ける利点及び可撓性に長けた電子写真感光体が製造出来るという利点を有するものであるが、他方に於いて、耐湿性、耐コロナイオン性、クリーニング性に欠け、又、光感度が低い、分光感度領域が狭く且つ短波長側に片寄っている等の欠点を有し、極限定された範囲でしか用途に供されていない。然も、これ等の有機光導電材料の中には発露性

質の異なるものもある等、人体に対して全く無害であるという保証がなされていない。

この様に、電子写真感光体の光導電層形成材料として従来から指摘されている光導電材料を

使用した電子写真感光体には、利点と欠点を併せ

持つ為、ある程度、製造条件及び使用条件を緩和して、各々の用途に合う適当な電子写真感光体を各々に選択して実用に供しているのが現情である

本発明は、上記の諸点に鑑み成されたもので製造時に於いては、装置のクローズドシステム化が容易に出来るので、人体に対する悪影響を避け得ることが出来、又、一歩製造されたものは使用上に就し、人体ばかりかその他の生物、更には自然環境に対して影響がなく無公害であって、耐熱性、耐湿性に優れ、電子写真特性が

常時安定していて、殆んど使用環境に限定を受けない全環境型であり、耐光疲労、耐コロナイオン性に著しく長け、繰返し使用に際しても劣化現象を起さない電子写真感光体を提供することを主たる目的とする。

本発明の他の目的は、感度が高く、ハーフトーンが鮮明に出て且つ解像度の高い、高品質画像を得る事が容易に出来る電子写真感光体を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、光感度が高く且つ分光感度領域が略々全可視光域を覆っていて広範囲であって応答性も速く、且つ耐摩耗性、クリーニング性、耐溶剤性に優れた電子写真感光体を提供することでもある。

本発明の所期の目的は光導電層を主にアモル

成することによって達成される。

a-Si 膜は、開発初期のころは、その製造法や製造条件によって、その構造が左右される為、に種々の電気的特性・光学的特性を示し、再現性の点に大きな問題を抱えていた。例えば、初期に於いて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成された a-Si 膜は、ボイド等の欠陥を多量に含んでいて、その為、電気的性質も光学的性質も大きく影響を受け、基礎物性の研究材料としてもそれ程注目されてはいず、応用の為の研究開発もなされなかった。而して、アモルファスでは p, n 制御が不可能とされていたのが、a-Si に於いて、1976 年初頭にアモルファスとしては初めて p-n 接合が実現し得るという報告 (Applied Physics Letter; Vol 28, No 2, 15 January 1976) が成されて以来、大きな関

心が与えられ、以後上記の不純物のドーピングによってp-n接合が得られることに加えて高品質シリコン(c-Siと略記する)では非常に高い電子移動度がc-Siでは有効な材料と認められるという点から、主として太陽電池への応用に研究開発力が注がれて来ている。

この様に、これ迄に報告されているc-Si膜は、太陽電池用として開発されたものであるもので、その電気的特性・光学的特性の点に於いて、電子写真感光体の光導電層としては使用し得ないのが実情である。即ち、太陽電池は、太陽エネルギーを電気の形に変換して取り出すので、S/N比が良く、効率良く電気を取り出すには、c-Si膜の抵抗は小さくしなければならないが、余り抵抗が小さ過ぎると光電率が低下し、S/N比が悪くなるので、その特性の一つとしての抵

抗も同程度の値を示すことが示されているが、この点に於いても、従来のc-Si膜は電子写真感光体の光導電層とは成り得なかった。更に、電子写真感光体の光導電層として要求される上記以外の他の要件、例えば、静電的特性、耐コロナイオン性、耐腐蝕性、耐光分解性、引張性、耐熱性、耐摩耗性、クリーニング性等の点に於いては、従来全く未知数であった。

本発明は、c-Siに就て電子写真感光体の光導電層への応用という観点から臨時的に鋭意研究開発の結果c-Siでもある特定のc-Siであれば、電子写真感光体の光導電層形成材料として充分使用し得るばかりでなく、従来の電子写真感光体の光導電層形成材料と比べても殆どどの点に於いて極めて優れていることを見出した点に在りてゐる。

特開昭54-86341号

抵抗は $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度が要求される。

而して、この程度の抵抗(暗抵抗：暗所での抵抗)を有するc-Si膜は、電子写真感光体の光導電層としては、余りにも抵抗(暗抵抗)が低く過ぎて、現在、知られている電子写真法を適用するのでは全く使用し得ない。

又、電子写真感光体の光導電層形成材料としては、明抵抗(光照射時の抵抗)が暗抵抗に比べて2~4桁程度小さいことが要求されるが、従来、報告されているc-Si膜では約々2桁程度であるので、この点に於いても従来のc-Si膜では、その特性を充分満足し得る光導電層とは成り得なかった。

又、別には、これ迄のc-Si膜に関する報告では、暗抵抗を増大させると光電率が低下し、例えば、暗抵抗が $\approx 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ でのc-Si膜では

本発明の電子写真感光体の最も代表的な構成例が第1図及び第2図に示される。第1図に示される電子写真感光体1は、支持体2、主にc-Siから成る光導電層3から構成され、光導電層3は像形成面となる自由表面4を有している。

支持体2としては、導電性でも電気絶縁性であっても良い。導電性支持体としては、例えば、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ti、V、Ti、Pt、Pd等の金属又はこれらの合金が挙げられる。電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズトリアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミックス、紙等が適宜採用される。これ等の電気絶縁性支持体は、導電

には少なくともその一方の表面が導電処理されるのが望ましい。

例えば、ガラスであれば、 In_2O_3 、 SnO_2 等でその表面が導電処理され、或いはポリエステル

フィルム等の合成樹脂フィルムであれば、 Al 、 Ag 、 Pb 、 Zn 、 Ni 、 Au 等の金属で真空蒸着処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によって、その形状は決定されるが、逆転寫複製の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。支持体の厚さは、所望通りの電子写真感光体が形成される^に最も適宜決定されるが、電子写真感光体として可^視性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮される範囲内であれば、可能な限り薄くされ

リング法とを同一系内で併用して α -Si層を形成するのは極めて有効な方法であって効果的である。

α -Si系充^電導^電層3は、その暗抵抗が、電子写真感光体の充^電導^電層に要求される値を満足す可く、例えば、Hをドーピングして創^成される。 α -Si系充^電導^電層3へのHのドーピングは、充^電導^電層3を形成する際、該^系領域内に SiH_4 、 Si_2H_6 、又は H_2 等の化合物の形で導入した後熱分解、グロー放電分解等の方法によって、それ等の化合物を^{又は H_2} 分解して、 α -Si層中に、層の成長に併せてドーピングしても良いし、又、イオンインプラントーション法でドーピングしても良い。

本発明者等の知見によれば、 α -Si系充^電導^電層3中へのHのドーピング量は、形成された α -Si層が電子写真感光体の充^電導^電層として用いられ

る。而^{して}、この値を α 、支持体の製造上及び機械上、機械的強度等の点から、通常は、 10^{10} 以上とされる。

α -Si系充^電導^電層3は、支持体2上に、グロ

ー放電法、スパッタリング法、イオンインプラントーション法等によって形成される。これらの製造法は、製造条件、設備費本投資の負荷程度、製造規模、製造される電子写真感光体に所望される電子写真特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望する電子写真特性を有する電子写真感光体を製造する為の創^成が比較的容易である、特性を創^成する為^に α -Si層中に不純物を導入するのに、 H_2 ガスで H 族又は V 族の不純物を導入することが出来る等の利点からグロー放電法が好適に採用される。更に、本発明に於いては、グロー放電法とスパッタ

リング法とを同一系内で併用して α -Si層を形成するのは極めて有効な方法であって効果的である。

本発明に於いて、形成される α -Si層が電子写真感光体の充^電導^電層として充分適用させ得る為には、 α -Si層中にドーピングされるHの量は通常の場合 $10 \sim 40$ atomic % 好適には $15 \sim 30$ atomic % とされるのが望ましい。 α -Si層中へのHのドーピング量が上記の数値範囲に限定される理由の理論的裏付けは今の処、明確にされておらず推論の域を出ない。而^{して}、数多くの実験結果から、上記数値範囲外のHのドーピング量では、例えば、電子写真感光体の充^電導^電層としては暗抵抗が低く過ぎる、充^電率が極めて低い又は場合によっては、充^電率が殆んど認められな、充^電率の低下による、リークの増加が

の微細構造内に存在するのが必須条件であることが示されている。 α -Si 層中に H をドーピングするには、例えば、グロー放電法によって、 α -Si 層を形成する場合に、 α -Si を形成する出発物質が SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化合物を使用するので、 SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化合物が分解して α -Si 層が形成される際、H は自動的に層中にドーピングされるが、H の層中へのドーピングを一層効果良く行なうには、 α -Si 層を形成する際に、グロー放電を行なう系内に H_2 ガスを導入してやれば良い。

スパッタリング法による場合には Ar 等の不活性ガス又はこれ等のガスをベースとした混合ガス雰囲気中で Si をターゲットとしてスパッタリングを行なう際に H_2 ガスを導入してやるか又は SiH_4 、 Si_2H_6 等の水素化硅素ガス、或いは、
23

度、不純物の種類やそのドーピング量の製造条件の如何によっても P 型か又は種々 n 型 (i 型) が出来る程度であり、而も P 型を形成するにも基板温度の制御を精密に行なう必要があるというのに対して近かに揃っており好都合である。

α -Si 層中にドーピングされる不純物としては、 α -Si 層を P 型にするには、周期律表第Ⅱ族 A の元素、例えば、B、Al、Ga、In、Tl 等が好適なものとして挙げられ、n 型にする場合には、周期律表第Ⅴ族 A の元素、例えば、N、P、As、Sb、Bi 等が好適なものとして挙げられる。これ等の不純物は、 α -Si 層中に含有される量が ppm オーダーであるので、元素を組成する主物質程その公容量性に注意を払う必要はないが、出来る限り公容量性の高いものを使用

不純物のドーピングも或いて B_2H_6 、 PH_3 等のガスを導入してやれば良い。

α -Si 層中にドーピングする H の量を調節するには、基板温度又は H_2 及び H をドーピングする為に使用される出発物質の流量系内へ導入する量を調節してやれば良い。又には、 α -Si 層を形成した後、該層を活性化させた水素雰囲気中に晒しても良い。又、この時 α -Si 層を結晶化温度以下で加熱するのも一つの方法である。

α -Si 層は、先にも述べた様に、製造時の不純物のドーピングによって n 型にし得、又その伝導型を調節することが出来るので、電子又は正孔体に依存した電位を形成する際の電位の極性を \odot \ominus 任意に選択し得るという利点を有する。

この利点は、従来の、例えば、Se 系光導電層であると、層を形成する際の、例えば、基板温
24

するのが好ましい。この様な観点からすれば、形成される α -Si 系光導電層の電気的・光学的特性を加味して、例えば、B、As、P、Sb 等が好適である。

α -Si 層中にドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定されるが、周期律表第Ⅱ族 A の不純物の場合には、通常 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ atomic %、好適には $10^{-5} \sim 10^{-4}$ atomic %、周期律表第Ⅴ族 A の不純物の場合には、通常 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ atomic %、好適には $10^{-6} \sim 10^{-4}$ atomic % とされるのが望ましい。

これ等不純物の α -Si 層中へのドーピング方法は、 α -Si 層を形成する際に採用される製造法によって各々異なるものであって、具体的に、以降の説明又は実施例に於いて詳述される。

図 1 図に示される電子又は正孔体の加量、 α -Si

系光導電層 3 が自由表面 4 を有し、該自由表面 4 に、静電 形成 爲の帯電処理が施される電子写真感光体に於いては、 α -Si 系光導電層 3 と支持体 2 との間に、静電 形成の際の帯電処理時に支持体 2 側からのキャリアーの注入を阻止する働きのある障壁層を設けるのが一層好ましいものである。この様な働きのある障壁層を形成する材料としては、選択される支持体の種類及び形成される α -Si 系光導電層の電気的特性に応じて適宜選択されて適当なものが使用される。その様な障壁層形成材料としては、例えば、Au, Ir, Pt, Rh, Pd, Mo 等であり、支持体としては、例えば、障壁層形成材料が Au の場合には、Al 等が好適なものとして挙げられる。

α -Si 系光導電層の層厚としては、所望される電子写真特性及び使用条件、例えば、可蝕性

的特性、例えば、ある程度以上の抵抗を有すること、液体现像法を採用する場合には、耐腐蝕性に優れていること、更には反射防止層を形成する条件内で、既に形成されている α -Si 系光導電層の特性を低下させない事等の条件が要求される。

更に又、反射防止を効果的にするには、簡単な光学的計算から分かる様に反射防止層形成材料を、その屈折率が、 α -Si 層の屈折率と空気との屈折率との間に在る様に選択すると良い。又、その層厚は $\lambda/4n$ 又は、その整数倍とすると良いが、反射防止層自体の光吸収を考えると $\lambda/4n$ とするのが最適である。

(但し、 n は α -Si 層の屈折率、 λ は露光光の波長である。)

が要求されるか否か等に応じて適宜決定されるものであるが、通常の場合 $5 \sim 80 \mu$ 、好適には $10 \sim 70 \mu$ 、最適には $10 \sim 50 \mu$ とされるのが望ましい。

第 1 図に示す如き α -Si 系光導電層表面が

露呈している層構成の電子写真感光体に於いては、 α -Si 膜の屈折率が約 3.35 と比較的大きいので、従来の光導電層と較べて、露光の際、光導電層表面で光反射が起り易く、従って、光導電層に吸収される光量の割合が低下し、光損失率が大くなる。この光損失を出来る限り減少させるには、 α -Si 系光導電層上に反射防止層を設けると良い。

反射防止層の形成材料としては、 α -Si 系光導電層に悪影響を与えないこと及び反射防止特性に優れているという条件の他に、更に電子写

層の層厚は、露光光の波長が略々可視光の波長域にあるものとして、 $25 \sim 60 \mu$ とされるのが好適である。

本発明に於いて、反射防止層形成材料として有効に使用されるものとしては、例えば、 MgF_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnS 、 GeO_2 、 CeF_3 、 SiO_2 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 $AlF_3 \cdot 3NF$ 等の無機化合物や無機酸化物、或いはポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、弗化ビニリデン、ノラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、酢酸セルロース等の有機化合物が挙げられる。

第 1 図に示される電子写真感光体 1 は、 α -Si 系光導電層 3 が自由表面 4 を有する構成のものであるが、 α -Si 系光導電層 3 表面上には従来のある種の電子写真感光体の様に、保護層や電

その如き表面被覆層を有する電子写真感光体が
図2図に示される。

図2図に示される電子写真感光体5は、 O-Si
系充てん⁵膜上に表面被覆層8を有する点以外は、
構成上において、図1図に示される電子写真感
光体1と本質的に異なるものではないが、表面
被覆層8に要求される特性は、適用する電子写
真プロセスによって各々異なる。即ち、例えば、
特公第42-23910号公報、同43-24748号公報
に記載されている如き電子写真プロセスを適用
するのであれば、表面被覆層8は、電気的絶縁
性であって、荷電処理を受けた際の荷電保持
能が充分あって、ある程度以上の厚みがあるこ
とが要求されるが、例えばカールソンプロセス
の如き電子写真プロセスを適用するのであれば、
荷電像形成後の明暗の電位は非常に小さいこと
36

ポリブテン、ポリビニルブタール、ポリウレ
タン等の合成樹脂、ジアセテート、トリアセテ
ート等のセルロース誘導体等が挙げられる。こ
れ等の合成樹脂又はセルロース誘導体は、フィ
ルム状とされて O-Si 系充てん膜上に貼合され
ても良い、又、^{それ等の}塗布液を形成して、 O-Si 系充
てん膜⁵上に塗布し、膜形成しても良い。表面被
覆層の厚みは、所望される特性に応じて、又、
使用される材質によって適宜決定されるが、通
常の場合、 $0.5 \sim 70 \mu$ 程度とされる。殊に表
面被覆層が先述した保護層としての機能が要求
される場合には、通常の場合、 10μ 以下とさ
れ、逆に電気的絶縁層としての機能が要求され
る場合には、通常の場合 10μ 以上とされる。

尚乍ら、この保護層と電気絶縁層とを識別する
———

特図第54-06349図
が望ましいので表面被覆層8の厚さとして被覆
層に厚いことが要求される。表面被覆層8は、
その所望される電気的特性を満足するのに加え
て、 O-Si 系充てん膜に化学的・物理的に密着
性を与えないこと、 O-Si 系充てん膜との電気
的接触性及び誘電性、更には耐湿性、耐摩耗性、
クリーニング性等を考慮して形成される。

表面被覆層形成材料として有効に使用されるも
のとして、その代表的なのは、ポリエチレンテ
レフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピ
レン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、
ポリビニルアルコール、ポリステレン、ポリア
ミド、ポリ四塩化エチレン、ポリ三塩化塩化エ
チレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、
六塩化プロピレン—四塩化エチレンコポリマー、
三塩化エチレン—塩化ビニリデンコポリマー、
38

ロセス、電子写真感光体の用途によって、変換
するもので、先の 10μ という値は絶対的なも
のではない。

又、この表面被覆層は、先に述べた如き反射
防止層としての役目も荷わせれば、その機能が
一層拡大されて効果的となる。

次に本発明の電子写真感光体を、グロー放電
法及びスパッタリング法によって製造する場合
に就て説明する。

図3図は、グロー放電法によって、本発明の
電子写真感光体を製造する為のグロー放電装置
の模式的説明図である。

10はグロー放電装置印であって、内部には、
 O-Si 系充てん膜を形成する為の芯材11が固
定部材12に固定されており、芯材11の下図
———

が破口されている。蒸気箱 10 の上部には、真空ポンプ
口が破口 14 と破口されている。ポンプ
スライブ破口 15 が破かれており、破口が破
破口 14 が ON されると破口破口 15 に真空が
印加されて、蒸気箱 10 内にグロー放電が生じ
される様になっている。

蒸気箱 10 の上部には、ガス導入管が接続
されており、ガスポンプ 16, 17, 18 より各々
のポンプ内のガスが必要時に蒸気箱 10 内に導
入される様になっている。19, 20, 21 は各々
フローノータであってガスの流量を校知する為
のノータであり、又、22, 23, 24 はニードル
バルブ、25, 26, 27 は流量調節バルブ、28 は
補助バルブである。

又、蒸気箱 10 の下部にはノインバルブ 29
を介して排気装置（図示されていない）に接続
35

る。蒸気箱 10 を固定部材 12 に固定したら、ノ
インバルブ 29 を全開して蒸気箱 10 内の空気
を排気して、真空度 $\approx 10^{-5}$ Torr 程度にする。
蒸気箱 10 内が所定の真空度になった後、ヒ
ーター 13 を点火して蒸気箱 10 を加熱し所定温度
に達したら、その温度に保つ。

次に補助バルブ 28 を全開し、続いてガスボ
ンプ 16 のニードルバルブ 22 及びガスポンプ
17 のニードルバルブ 23 を全開する。ガスボ
ンプ 16 は Ar ガス用であり、ガスポンプ 17 は
 α -Si を形成する為の原料用であって、例えば、
SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈ 又は、それ等の混合物
等が貯蔵されている。又、ポンプ 18 は必要に
応じて α -Si 系光導電層中に導入する不純物を
生成する為の原料用であって、PH₃, P₂H₄,
B₂H₆, 等が貯蔵されている。

されている。3 は、蒸気箱 10 内の真空を破
る為のバルブである。

図 3 のグロー放電装置を使用して、破口 11
上に所望特性の α -Si 系光導電層を形成するに
は、先ず、所定の前酸化処理を施した基板 10
を前酸化面を上面にして固定部材 12 に固定す
る。

11
基板 10 の表面を前酸化するには、通常、実
施されている方法、例えば、アルカリ又は酸等
による化学的処理法が採用される。又、ある程
度前酸化した後蒸気箱 10 内に設置し、その上
に α -Si 系光導電層を形成する前にグロー放電
処理を行っても良い。この場合、基板 10 の前
酸化処理から α -Si 系光導電層形成迄同一系内
で行うことが出来るので、前酸化した基板面に
汚物や不純物が付着するのを避けることが出来
36

その後ガスポンプ 16 及び 17 の流量調節バル
ブ 25, 26 を、フローノータ 19 及び 20 を見下
ら、徐々に開口し、蒸気箱 10 内に Ar ガス及び
例えば、SiH₄ ガスを導入する。この時 Ar ガスは
必ずしも要するものではなく、SiH₄ ガスのみ導
入しても良い。Ar ガスと SiH₄ ガスを導入する場
合、その流量割合は、所望に従って決定される
が、通常の場合、Ar ガスに対して SiH₄ ガスが 10
Vol% 以上とされる。又、Ar ガスの代りに He ガ
スを使用しても良い。

蒸気箱 10 内に、ポンプ 16, 17 よりガスが
導入された時点に於いて、ノインバルブ 29 を
調節して、所定の真空度、通常の場合、 α -Si
を形成する為の原料ガス圧で $10^{-1} \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr に保
つ。次いで、蒸気箱 10 外に破かれた各々、ポン
プスライブの破口 15 に真空破口 14 によ

り所定周波数、過電の割合は0.2~30NH₂の
周波数を加えてグロー放電を蒸気圧10内に居
すと、例えば、SiH₄ガスが分解して、蒸気¹¹
上にSiが蒸気されて、 α -Si層が形成される。

形成される α -Si系充満電極中に不純物を導
入する際には、ポンベ1より不純物生成用の

ガスを、 α -Si系充満電極形成時に蒸気圧10
内に導入してやれば良い。この場合、真空調節
バルブ18を適当に調節することにより、ポン
ベ18よりの蒸気圧10へのガスの導入量を適
切に制御することが出来るので、形成される

α -Si系充満電極中に導入される不純物の量を
任意に制御することが出来る。更に、 α -Si系充満
電極の形成方向に不純物の量を変化させること
も容易に成し得る。

第3図に示されるグロー放電蒸気装置に於い
て、

充満電極として有効な特性を有する α -Si系充満

電極が形成される。 α -Si系充満電極は、 α -Si系充満電極の形成に
必要となるガスは、ポンベ18より導入される。

第4図は、スパッタリング法によって、本
発明の電子写真用充満電極を製造するための装置の一
つを示す模式的説明図である。

31は蒸気圧10であって、内部には、 α -Si系
充満電極を形成するための蒸板32が電気絶縁性
の固定部材33に固定されて所定位置に設置さ
れている。蒸板32の下方には、蒸板32を加
熱するためのヒーター34が配置され、上方には、
所定間隔を設けて蒸板32と対向する位置に多
結晶又は単結晶シリコンターゲット35が配置
されている。

蒸板32とシリコンターゲット35間には、
高周波電極36によって、高周波電圧が印加される
様になっている。又、蒸気圧10には、ポンベ

ては、RF (radio frequency) コイルタイプ

グロー放電法が採用されているが、この他、RF
二重タイプ、DO二重タイプ等のグロー放電法
も本発明に於いて採用される。又、グロー放電
のための電極は、蒸気圧10の外に設けても良い
し又蒸気圧10の内側に設けても良い。

本発明に於いて、有効とされるグロー放電を
得るためには、電極密度を0.1~100A/cm²とし
たAC又はDC電極とするのが良く、又、充分
なパワーを得るためには300~5000Vの電圧に調
整されるのが良い。

形成される α -Si系充満電極の特性は成長時
の蒸板温度に大きく依存するのでその制御は極
密に行うのが好ましい。本発明に於いては蒸板
温度を通常は50~350℃、好適には100~
200℃の範囲とすることによって、電子写真用充
満電極の特性を決定

37,38が各々、真空調節バルブ39,40、フ
ローノータ41,42、ニードルバルブ43,44、
バルブ45、~~ニードルバルブ46~~を介して接続さ
れており、ポンベ37,38より必要時に蒸気圧
31内にガスが導入される様になっている。

今、第4図の装置を用いて、蒸板32上に
 α -Si系充満電極を形成するには、先ず、蒸気
圧31内の空気を矢印Bで示す様に、適当な排
気装置を使用して排気して所定の真空度にする。
次に、ヒーター34を点火して蒸板32を所定
の温度まで加熱する。スパッタリング法によ
って α -Si系充満電極を形成する場合、この蒸
板32の加熱温度は、通常50~350℃、好適
には100~200℃とされる。この蒸板温度は、
 α -Si層の成長速度、層の粗さ、¹ポロシ
ティ等を左右し、形成された α -Si層の特性を決定

する一手段であるので充分なる開口が必要である。又、基板11が、 α -Si 膜の形成時に、一定に保持しても良いし、又 α -Si 膜の成長と共に上昇又は下降又は上下させても良い。例えば、

α -Si 膜の形成初期においては、比較的低い口

圧 T_1 に基板温度を保ち、 α -Si 膜がある程度成長したら T_1 よりも高い温度 T_2 まで基板温度を上昇させながら α -Si 膜を形成し、 α -Si 膜形成終期には再び T_2 より低い温度 T_3 に基板温度を下げる等して、 α -Si 系発光電極を形成することが出来る。この様にすることによって、 α -Si 系発光電極の電気的・光学的性質を膜厚方向に選択的に変化させることが出来る。

又、 α -Si は、その膜成長速度が、他の、例えば、Se 等と比べて遅いので、形成する膜厚が厚くなると膜形成初期に形成された α -Si (基

の膜厚は所望する特性の α -Si 系発光電極が形成される様に適宜決定される。例えば、蒸着槽31内のArと H_2 の混合ガスの圧力は真空度で、通常は $10^{-3} \sim 10^{-1}$ torr、好適には $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ torrとされる。Arガスは、Heガス等に代えることも出来る。

蒸着槽31内に、ポンプ37, 38より所定の真空度になるまで、Arガス及び H_2 ガスが導入された後、高周波電極36により、所定の周波数及び電圧で、基板32とシリコンターゲット35間に高周波を印加して放電させ、生じたArイオンでシリコンターゲットのSiをスパッタリングし、基板32上に α -Si 膜を形成する。

図4図の説明に於いては、高周波放電によるスパッタリング法であるが、他の電極間に

開口に近い α -Si) は、膜形成終了直の間に、

膜形成初期の特性を記憶させる恐れが充分考えられるので、膜の厚み方向に一般に特性を与える α -Si 膜を形成するためには膜形成開始から膜形成終了時に亘って基板温度を上昇させながら膜形成するのが望ましい。

次に、基板32が所定の温度に加熱されたことを検知した後、ノインバルブ46、バルブ45、ニードルバルブ43, 44を全開する。次いでノインバルブ46を開閉しながらポンプ38より、 H_2 ガスを蒸着槽31内に所定の真空度以下になるまで導入し、その真空度に保つ。

続いて、真空調節バルブ39を開いて、ポンプ38よりArガスを蒸着槽31内に所定の真空度以下になるまで導入し、その真空度に保つ。この場合の、 H_2 ガス及びArガスの蒸着槽31内へ

よるスパッタリング法を採用しても良い。高周波印加によるスパッタリング法に於いては、その周波数は本発明の場合、通常0.2~3.0 MHz、好適には5~20 MHzとされ、又、放電電圧は通常0.1~100 V/cm、好適には1~50 V/cmとされるのが望ましい。又、充分なパワーを得る為には300~5000 Vの電圧に昇圧されるのが良い。

スパッタリング法によって、本発明の電子写真感光体を製造する際の α -Si 膜の成長速度は、主に基板温度及び放電条件によって決定されるものであって、形成された膜の特性を左右する大きな要因の一つである。本発明の目的を達成する為の α -Si 膜の成長速度は、通常の場合0.5~100 Å/cm、好適には1~50 Å/cmとされるのが望ましい。

スパッタリング法に於いてもグロー放電法と同様に不純物のドーピングによって形成される α -Si 系充満電極を n 型或いは p 型に調製することが出来る。不純物の導入法は、スパッタリング法に於いてもグロー放電法と同様であって、例えば、 PH_3 、 P_2H_4 、 B_2H_6 等の如きガス状態で α -Si 膜形成時に蒸気相31内に導入して、 α -Si 層中にP又はBを不純物としてドーピングする。その他、又、形成された α -Si 層に不純物をイオンインプランテーション法によって導入しても良い。この場合、 α -Si 層の極薄い表面層を特定の伝導型に容易に創製することが出来るので、例えば、特公昭49-6223号公報に記載されている如き電子写真感充体の電荷保持層の形成が極めて容易に出来、又、その特性を任意に創製出来るので好都合である。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例1

図3圖に示す装置を用い、以下の程にして本発明の電子写真感充体を作成し、西像形成処理を行つた。

1.5のNaOHなる溶液を用いて裏面処理を行い、充分水洗し乾燥させて裏面を中和化した厚さ1mm、大きさ10cm×10cmのアルミニウム基板を用いて、グロー放電蒸気相10内の所定位置にある固定部材12の所定位置にヒータ13とはめ10cm程度回して堅固に固定した。

次に、ノインバルブ29を全開して蒸気相10内の空気を排気し、約 5×10^{-1} torrの真空度にした。その後ヒータ13を点火してアルミニウム基板を均一に加熱して150℃に上昇させ、この温度に保つた。その後、補助バルブ28を全開し、引続いてポンペ16のニードルバルブ22、

ポンペ17のニードルバルブ23を全開した後、
25 26
真空調整バルブ~~24~~及び~~25~~を徐々に開いて、ポンペ16よりArガスを、ポンペ17よりSiH₄ガスを蒸気相10内に導入した。この時、ノインバルブ29を閉鎖して蒸気相10内の真空度が約0.75 torrに保持される程にした。

続いて、高周波電圧14のスイッチをONにして、電極15間に1356 MHzの高周波を印加してグロー放電を起し、アルミニウム基板上に α -Si膜を形成した。この時のグロー放電圧は約500V/cmで電圧は2000Vであつた。又、この時の α -Si膜の成長速度は、約 $4 \text{ \AA} / \frac{\text{sec}}{60}$ であつて、15時間蒸気相10内を行い、アルミニウム基板上に200Åの α -Si膜を形成した。この程にして作成した電子写真感充体を、蒸気相終了後、ノイン

バルブ22、23を閉じ、代わりにバルブ30を開いて蒸気相10内の真空を破り、外部に取り出した。この電子写真感充体に、暗室に於いて電圧5500Vで①コロナ放電を α -Si系充満層表面に行い、次に15 lux・secの曝光で西像露光を行つて、静電位を形成し、鼓動電位をカスケード法により②荷電されたトナーで現像して伝写紙上に伝写・定着したところ解像力がよく極めて鮮明な西像が得られた。

この様な西像形成処理を繰返し、前記電子写真感充体に施したこの電子写真感充体の耐久性に就て試験したところ、1万枚目の伝写紙上に初られた西像も極めて良好であつて、一枚目の伝写紙上の西像と比べても何ら差違はなく、この電子写真感充体が創コロナイオン性、附着力性、クリーニン

置かれた。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはクレタングムで砥削したものを使用した。

次に上記の電子写真感光体に就て、暗中で電圧6000Vで⊕コロナ放電を施し、次いで15 lux 000の光量で露光を行い、前記の⊕コロナ放電を施して露光出しをした時と同様の条件で露光出しを行つたところ、得られた写真紙上の露光の露光は⊕コロナ露光の場合より低下していた。

この実験から、本発明例で得た電子写真感光体には露光感度の依存性が認められた。

実施例2

実施例1と同様の条件及び手順によつて、アルミニウム基板上に20μ厚のα-Si膜を形成した被覆層10外に露光し、α-Si膜上にポリカ

15のNaOHなる溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を活性化し厚さ10、大きき10cm×10cmのアルミニウム基板を用意して、グロー放電蒸着箱10内の所定位置にある固定部材12の所定位置にヒーター13とはめ10cm程度固して堅固に固定した。

次いで、メインバルブ29を全開して蒸着箱10内の空気を排気し、約 5×10^{-3} torrの真空度にした。その後ヒーター13を点火して、アルミニウム基板を均一に加熱して150℃に上昇させ、この温度に保つた。その後、補助バルブ28を全開し、引続いてポンペ16のニードルバルブ22、ポンペ17のニードルバルブ23を全開した後、
 $\overset{25}{\text{蒸着調節バルブ}} \rightarrow \overset{26}{\text{及び}} \rightarrow$ を徐々に開いて、ポンペ16よりArガスを、ポンペ17よりSiH₄ガスを蒸着箱10内に導入した。この時、メイン

第4454-8634110
 -ドナイト研削を砥削後の厚さが15μとなる様に分布して、電気的絶縁層を形成して、電子写真感光体とした。この感光体の絶縁層表面に一次荷電として、電圧6000Vで⊕コロナ放電を0.200c間行つたところ、⊕2000Vに荷電した。次に、二次荷電として電圧5500Vで⊕コロナ放電を行うと同時に露光量15 lux 000で露光を行い、次いで感光体表面を一般に全面照射して静電層を形成した。この静電層をカスケード法によつて⊖に荷電されたトナーで現像し、写真紙上に写真定着したところ極めて高品質の露光が得られた。

実施例3

実施例1と同様に、図3図に示す装置を用い、以下の様にして本発明の電子写真感光体を作成し、露光形成処理を施して露光出しを行つた。

バルブ29を閉鎖して蒸着箱10内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。又、この場合、フローノータ19及び20を注視し乍ら、真空調節バルブ25及び26を閉鎖して、SiH₄ガスの流量がArガスの流量の10 vol %となる様にした。

次に、ポンペ18のニードルバルブ24を全開し、その後、真空調節バルブ27を徐々に開いて、その流量がSiH₄ガスの流量の 5×10^{-3} vol %となる様に調節し乍ら蒸着箱10内にB₂H₆ガスを導入した。この時もメインバルブ29を閉鎖して蒸着箱10内の真空度を0.75 torrに保持した。

次いで、高周波放電14のスイッチをONにして、電圧150Vに1356 MHzの高周波を印加してグロー放電を起し、アルミニウム基板上にα-Si膜を形成した。この時のグロー放電4分は約5

mA/cm²で電圧は1500Vであつた。又、この時

合の α -Si 層の成長速度は、約 $4 \frac{\text{Å}}{\text{sec}}$ にし、15 時間蒸着を行つて、アルミニウム基板上に 20μ 厚の α -Si 層を形成した。この膜にして作成した電子写真感光体を、蒸着終了後、メインバルブ29、真空通路バルブ25、26、ニードルバルブ22、

23を閉じ、代りにバルブ30を開いて蒸着室10内の真空を破り、外部に取り出した。この電子写真感光体に、真空中に於いて電圧 $\pm 5500 \text{ V}$ で \oplus コロナ放電を α -Si系感光層表面に行い、次いで $2.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ の感光量で露光を行つて、潜像を形成し、該潜像をカスケード法により \oplus 露光されたトナーで現像して感光紙上に転写・定着したところ極めて鮮明な画像が得られた。

この如き画像形成処理を繰返し、前記電子写真感光体に於けるこの電子写真感光体の耐久性に就て試験したところ、1万枚目の感光紙上に得られた

実施例4

本実施例に於いて、 B_2H_6 ガスの流量を SiH_4 ガスの流量の 5×10^{-4} vol % になる様に調整した他は、実施例3と同様にアルミニウム基板上に厚さ 20μ の α -Si系感光層を形成して電子写真感光体とした。

この電子写真感光体に就て、実施例3と同様の条件及び手順で感光紙上に画像を形成したところ \oplus コロナ放電を行つて画像形成した方が \oplus コロナ放電を行つて画像形成したよりも、その画質が優れており、極めて鮮明であつた。

この結果より、本実施例で得られた電子写真感光体には、荷電極性の依存性が認められた。而し、その極性依存性は実施例1で得られた電子写真感光体とは逆であつた。

第1454-86341(15)

画像も極めて良好であつて、一枚目の感光紙上の画像と比べても何ら差違はなく、この電子写真感光体が甚しく耐久性に富んでいることが実証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはウレタンゴムで成膜したものを使用した。

次に、上記電子写真感光体に就て、真空中で、電圧 $\pm 6000 \text{ V}$ の \oplus コロナ放電を施し、次いで $2.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ の感光量で露光を行つて潜像を形成した。この潜像をカスケード法により \oplus 露光されたトナーを用いて現像し、次に感光紙上に転写・定着したところ、極めて鮮明な画像が得られた。

この結果と先の結果から本実施例で得られた電子写真感光体は、荷電極性に対する依存性がなく両極性感光体の特性を具備していることが判つた。

実施例5

実施例4と同様の条件及び手順によつて、アルミニウム基板上に 20μ 厚の α -Si 層を形成した後、蒸着室10外に取り出し、 α -Si 層上にポリカーボネイト樹脂を乾燥後の厚さが 15μ となる様に塗布して、電気的絶縁層を形成して、電子写真感光体を得た。この感光体の絶縁層表面に一次荷電として、電圧 $\pm 6000 \text{ V}$ で \oplus コロナ放電を 2.0 sec 間行つたところ、 $\oplus 2000 \text{ V}$ に荷電した。次に、二次荷電として電圧 $\pm 5500 \text{ V}$ で \oplus コロナ放電を行うと同時に感光量 $1.5 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ で露光を行ひ、次いで感光体表面を一般に全面照射して潜像を形成した。この潜像をカスケード法によつて \oplus に露光されたトナーで現像し、感光紙上に転写定着したところ極めて良好な画像

実施例 6

実施例 1 に於いて、蒸板温度を下記の第 1 表に示す如く種々変化させた以外は、実施例 1 と全く同様の条件及び手順によつて試料 A ①～⑧で示される電子写真感光体を作成し、実施例 3 と全く同様の西山形成条件によつて、伝写紙上に西山形成を行つたところ下記の第 1 表に示す如き結果を得た。

第 1 表に示される結果からも判る如く、本発明の目的を達成するには、蒸板温度が 50～350℃の範囲で α-Si 層を形成する必要がある。

第 1 表

試料 A	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
蒸板温度 (℃)	50	100	150	200	250	300	350	400
伝写西山形成	×	△	△	△	×	×	×	×
電子写真感光体	△	○	○	○	○	○	△	×

○: 良 ○: 良 △: 実用上使用し得る。 ×: 不可
59

実施例 8

実施例 4 に於いて、蒸板温度を下記の第 3 表に示す如く種々変化させた以外は、実施例 4 と全く同様の条件及び手順によつて試料 A ①～⑧で示される電子写真感光体を作成し、実施例 4 と全く同様の西山形成条件によつて、伝写紙上に西山形成を行つたところ下記の第 3 表に示す如き結果を得た。

第 3 表に示される結果からも判る如く、本実施例の場合に於いても本発明の目的を達成するには、蒸板温度が 50～350℃の範囲で α-Si 層を形成する必要がある。

第 3 表

試料 A	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
蒸板温度 (℃)	50	100	150	200	250	300	350	400
伝写西山形成	△	○	○	○	○	○	△	×
電子写真感光体	×	△	△	△	×	×	×	×

○: 良 ○: 良 △: 実用上使用し得る。 ×: 不可

実施例 7

実施例 3 に於いて、蒸板温度を下記の第 2 表に示す如く種々変化させた以外は、実施例 3 と全く同様の条件及び手順によつて試料 A ①～⑧で示される電子写真感光体を作成し、実施例 3 と全く同様の西山形成条件によつて、伝写紙上に西山形成を行つたところ下記の第 2 表に示す如き結果を得た。

第 2 表に示される結果からも判る如く、本実施例の場合に於いても本発明の目的を達成するには、蒸板温度が 50～350℃の範囲で α-Si 層を形成する必要がある。

第 2 表

試料 A	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
蒸板温度 (℃)	50	100	150	200	250	300	350	400
伝写西山形成	△	○	○	○	○	○	△	×
電子写真感光体	△	○	○	○	○	○	△	×

○: 良 ○: 良 △: 実用上使用し得る。 ×: 不可
60

実施例 9

第 3 表に示されるグロー放電蒸着装置内に、肉厚 2 mm で大きさ 150 mm × 300 mm のアルミニウム製シリンダーを回転自在に設置し、該シリンダー内より、該シリンダーを加熱し得る如きヒーターを取り付けた。

次いで、メインバルブ 29 を全開して蒸着室内の空気を排気し、約 5×10^{-6} torr の真空度にした。その後ヒーター 13 を点火しそれと同時にシリンダーを毎分 3 回転の速度で回転させて該シリンダーを均一に加熱して 150℃に上昇させこの温度に保つた。その後、補助バルブ 28 を全開し、引続いてポンプ 16 のニードルバルブ 22、ポンプ 17 のニードルバルブ 23 を全開した後、真空計内バルブ 16 及び 17 を徐々に開いて、

スを蒸気圧10内に導入した。この時、ノインバルブ29を閉鎖して蒸気圧10内の真空度が約0.75 torrに維持される様にした。又、 SiH_4 ガスの流量がArガスの流量の10 vol%になる様に調整した。

次に、ガソベ18のニードルバルブ24を全開した後、フローメータ21を監視しながら流量調整バルブ27を徐々に開き、その流量が SiH_4 ガスの流量の 10^{-2} vol%になる様に調整して蒸気圧10内に B_2H_6 ガスを導入した。

この時にも、ノインバルブ29を閉鎖して蒸気圧10内の真空度が約0.75 torrに維持される様にした。

続いて、高周波電圧14のスイッチをONにして、 2×10^5 周に1356 MHzの高周波を印加してグロー放電を起し、シリンダ-基板に $\alpha\text{-Si}$ ₆₃

膜充体に就いてこの電子写真膜充体の耐久性に就いて試験したところ、1万枚目の伝写紙上に得られた西像も極めて良好であつて、一枚目の伝写紙上の西像と比べても何等差違はなく、この電子写真膜充体が著しく耐久性に富んでいることが実証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはクレタノゴムで成型したものを使用した。

次に上記の電子写真膜充体に就いて、暗中で蒸気圧6000 Vで④コロナ放電を施し、次いで20 lux・secの光量で西像露光を行い、前記の④コロナ放電を施して西像出しをした時と同様の条件で西像出しを行つたところ、得られた伝写紙上の西像の西像は④コロナ放電の場合より低下していた。

特開昭54-86349(17)
膜を形成した。この時のグロー放電圧は約300 Vで蒸気圧は1500 Vであつた。又、この場合の $\alpha\text{-Si}$ 膜の成長速度は、約2.5 Å/secとし、23時間蒸気を行つて、シリンダ-基板上に200 Åの $\alpha\text{-Si}$ 膜を形成した。この膜にして作成した

電子写真膜充体を、蒸気終了後、ノインバルブ29、流量調整バルブ25、26、ニードルバルブ22、23を閉じ、代りにバルブ30を開いて蒸気圧10内の真空を保ち、外部に取り出した。この電子写真膜充体に、暗中に於いて蒸気圧⑤5500 Vで④コロナ放電を $\alpha\text{-Si}$ 膜充体蒸気膜表面に行い、次いで20 lux・secの光量で西像露光を行つて、静電像を形成し、放電像をカスケード法により④帯電されたトナーで現像して伝写紙上に伝写・定着したところ極めて鮮明な西像が得られた。

この膜を西像形成処理を繰返し、前記電子写真₆₄

には帯電極性の依存性が認められた。

実施例10

実施例3に於いて B_2H_6 ガスの流量を SiH_4 ガスの流量に対して種々変化させて、形成される $\alpha\text{-Si}$ 膜中にドーピングされるBの量を下記の図4表に示す様に種々の値に制御した以外は、実施例3と同様の条件及び試料④～⑧で示される電子写真膜充体を作成した。

これ等を使用して実施例3と同様の西像形成条件によつて伝写紙上に西像形成を行つたところ図4表に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、実用的にも供される電子写真膜充体としては $\alpha\text{-Si}$ 膜中にBが $10^{-2} \sim 10^{-1}$ atomic %の範囲の量でドーピングされることが望ましい。

又、図5乃至図8の多結晶シリコンターゲット55

からは約8.5mmとした。次いで、蒸着箱31内の空気を排気し、約 1×10^{-6} torrの真空度にした。

その後ヒーター34を点火して蒸着板を均一に加熱して150°Cに上昇させ、この温度に保った。その後バルブ45を全開し、引続いてポンプ38のニードルバルブ44、を全開した後、真空調節バルブ40を徐々に開いてメインバルブ46で調節しながらポンプ38よりH₂ガスを、蒸着箱31内の真空度が 5.5×10^{-4} torrになる様に調整して蒸着箱31内に導入した。

次いで、ニードルバルブ43を全開した後、流注誘導バルブ39をフローメータ41を監視しながら徐々に開き蒸着箱31内の真空度が 5×10^{-1} torrになる様に調整してArガスを蒸着箱31内に導入した。

68

実施例20

実施例11に於いてH₂ガスの流量をArガスの流量に対して種々変化させて、形成されるα-Si層中にドーピングされるHの量を下記の図5表に示す様に種々の値に調節した以外は、実施例11と同様の条件及び試料A④〜⑥で示される電子写真感光体を作成した。

これ等を使用して実施例11と同様の面像形成条件によつて感光紙上に面像形成を行つたところ、図5表に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、実用的にも供される電子写真感光体としてはα-Si層中にHが10〜40 atomic % の範囲の量でドーピングされること望ましい。

図5表

図4表

試料名	④	⑤	⑥	⑦	⑧
Bのドーピング量 (atomic%)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	1
伝写後の面像	○	◎	◎	○	×

◎：良 ○：良 ×：不可

実施例11

図4表に示す装置を用い、以下の様にして本発明の電子写真感光体を作成し、面像形成処理を行つて面像出しを行つた。

1 gのNaOHなる溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を前酸化した厚さ1mm、大きさ10cm×10cmのアルミニウム板上に予め約1000 Å厚にH₂Oを蒸着した蒸着板を用意して蒸着箱31内の所定位置にある固定部材33の所定位置にヒーター34とは約10cm程度隔して堅固に固定した。

67

その後、高周波電圧36のスイッチをONにして、アルミニウム蒸着板と多結晶シリコンターゲット間に1356 MHz、1 kVの高周波を加えて放電を起させ、アルミニウム蒸着板上にα-Si層の形成を開始した。この時のα-Si層の成長速度は約2 Å/secに調節し、30時間連続的に行つた。

その結果形成されたα-Si層の厚さは20 μmであつた。

この様にして作成した本発明の電子写真感光体に対して暗中で透過電圧5500 Vで④コロナ放電を行い、次いで15 lux・secの光量で面像露光を行つて潜像を形成した。この潜像像をカスケード法により④に荷電されたトナーを用いて現像を行い、次いで伝写紙上に伝写定着を行つたところ、

図5表に示す如きの面像が得られた。

第5表

試料名	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
HのF-ビシグ	5	10	15	25	30	40	50
転写像の画質	×	○	○	○	○	○	×

○：優 ○：良 △：実用上使用し得る ×：不可

実施例21

実施例1、3及び4で作成した電子写真感光体を、各々、温度40℃、湿度90RH%の高温多湿雰囲気中に放置した。93時間経過後、温度25℃、湿度50RH%の雰囲気中に取り出してすぐに、各々の感光体に就て各々の実施例で行った条件及び手順で転写紙上に画像形成を行ったところ、鮮明で良品質の画像が得られた。この結果から本発明の電子写真感光体が耐湿性の点に於いても極めて優れていることが実証された。

実施例22

実施例1と全く同様にして作成した電子写真感光

71

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明の電子写真感光体の好適な実施態様の一例を示す模式的構成断面図、第3図及び第4図は本発明の電子写真感光体を製造する為の装置の一例を示す模式的説明図である。

1、5…電子写真感光体、2、6…支持体、3、7…光導電層、8…表面被覆層、4、9…自由表面、10、31…蒸着槽、14、36…高周波電源

出願人 キヤノン株式会社

代理人 (6987) 弁理士 丸島 誠



光体に対して、暗中に於いて電源電圧6000V

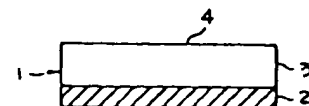
で①コロナ放電を行い、次いで20 lux・secの露光量で画像露光を行つて静電像を形成し、該静電像を、インバラフィン系炭化水素溶剤に所定量のナーを分散させた液体現像剤を使用して現像して、

転写紙上に転写定着した。この様にして得られた転写紙上の画像は、極めて解像度が高く鮮明であつて、高品質であつた。

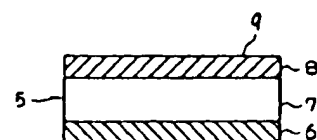
更に上記電子写真感光体の耐磨削性(耐液現性)を試験する為に上記の画像形成プロセスを繰返し、先の転写紙上の画像と1万枚目の転写紙上の画像とを比較したところ、差違は全く見られず本発明の電子写真感光体が耐磨削性に長けていることが実証された。尚感光体のクリーニング法としては、ブレードクリーニング法を適用し、ウレタンゴムを成型したブレードを使用した。

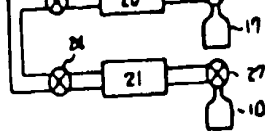
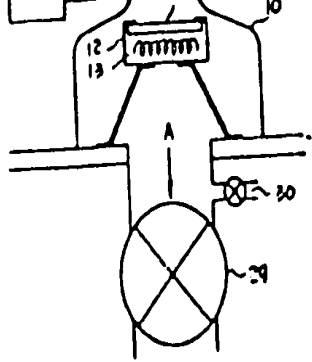
72

第1図

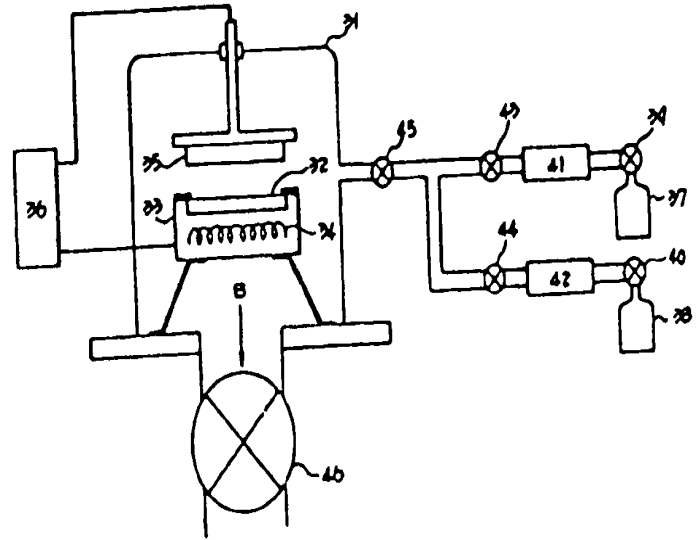


第2図





第 4 図



手続補正書 (自 発)

昭和 53 年 5 月 15 日

特許庁長官 森 谷 昌 二



1. 事件の表示

昭和 52 年 特許願 第 154029 号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子 3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 米 三 郎

4. 代 理 人

番 所 図 116 東京都大田区下丸子 3-30-2

キヤノン株式会社内 (電話 758-2111)

氏 名 (5507) 弁護士 丸 島 備 一

5. 補正の対象

- (1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- (4) 図面

6. 補正の内容

- (1) 下表に示す通りに訂正又は補正する。

訂正又は補正箇所	誤	正
1 第10頁第 3 行	50 の値	50 米
2 第 24 頁第 6 行	は / 1 及び	は / 及び
3 " 第 12 行	電子写真	作成した電子写真
4 第 29 頁第 11 行	1/6	1/6
5 " " 第 11 行	1/6	1/6
6 " " 第 12 行	1/6	1/6
7 第 30 頁第 2 行	25 ~ 60	50 ~ 100
8 第 31 頁第 10 行	明細の	明細の
9 第 34 頁第 4 行	表面被覆層は	表面被覆層は
10 " 第 10 行	グロー放電法	キャパシタンスタイプグロー放電法
11 第 35 頁第 3 行	電圧 15	電圧 15, 15'

訂正又は訂正箇所	項	正
12 〃 第 0 行	図 15	図 15, 15'
13 〃 第 12 行	2 0 はニードル	2 0 は
14 〃 第 13 行	図 15 のバルブ	バルブ
15 〃 第 11 行	図 10 の 1 0 内 C	図 10 の 10 内所定位置 C
16 〃 第 13 行	で行う	で真空を吸ることなく行う
17 〃 第 37 頁第 0 行	ニードルバルブ 2 2	バルブ 2 5
18 〃 第 0 行	ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 0
19 〃 第 11 行	原料用	原料ガス用
20 〃 第 13 行	原料用	原料ガス用
21 〃 第 38 頁第 2 行	ブ 23, 26	ブ 23, 23
22 〃 第 4 行	SiH ₄ ガス	SiH ₄ ガス等 U ₂ O-Si 形成用の原料ガス
23 〃 第 5 行	SiH ₄	形成原料
24 〃 第 0 行	Ar ガスと SiH ₄ ガスを	Ar ガスを SiH ₄ ガス等 U ₂ O-Si 形成用の原料ガスに混合して
25 〃 第 0 行	SiH ₄	形成原料
26 〃 第 0 行	又, Ar	同, Ar
27 〃 第 10 行	図 15	図 15, 15'

訂正又は訂正箇所	項	正
30 〃 第 00 頁第 0 行	バルブ 1 0	バルブ 3 0
31 〃 第 40 頁第 1 行	コイルコイル	コイルコイルコイル
32 〃 第 0 行	コイルコイル	インダクタンスコイル
33 〃 第 62 頁第 1 行	図 15 のバルブ	バルブ
34 〃 第 2 行	ニードルバルブ	図 15 のバルブ
35 〃 第 0 行	バルブ 0 3	図 15 のバルブ 0 3
36 〃 第 40 頁第 0 行	0 0, 2	0 0, 図 15
37 〃 第 0 行	ニードルバルブ 0 3	バルブ 30, 40
38 〃 第 10 行	ラインバルブ 0 0	ラインバルブ 0 0 及び図 15 のバルブ 0 0
39 〃 第 13 行	バルブ 2 0	バルブ 4 0
40 〃 第 16 行	2 0 0 より	2 3 7 より
41 〃 第 45 頁第 13 行	Δ-Si 形成	Δ-Si 形成
42 〃 第 47 頁第 7 行	Δ-Si 形成	Δ-Si 形成
43 〃 第 49 頁第 1 行	ニードルバルブ 23	バルブ 2 0
44 〃 第 2 行	バルブ 23 及び 26	バルブ 22 及び 23
45 〃 第 0 行	図 15	図 15, 15'
46 〃 第 10 行	図 15 のバルブ 23, 26	バルブ 23, 20

5

6

訂正又は訂正箇所	項	正
45 〃 第 50 頁第 1 行	ニードルバルブ 2 2	バルブ 22,
46 〃 第 53 頁第 12 行	ニードルバルブ 22,	バルブ 23,
47 〃 第 13 行	ニードルバルブ 23,	バルブ 2 0
48 〃 第 10 行	バルブ 23 及び 26	バルブ 22 及び 23
49 〃 第 54 頁第 0 行	バルブ 23 及び 26	バルブ 22 及び 23
50 〃 第 0 行	ニードルバルブ 2 0	バルブ 2 7
51 〃 第 7 行	図 15 のバルブ 2 7	図 15 のバルブ 2 0
52 〃 第 13 行	図 15	図 15, 15'
53 〃 第 55 頁第 3 行	バルブ 23, 26, ニードルバルブ 22,	バルブ 22, 23, 26, バルブ 25,
54 〃 第 0 行	2 0 を閉じ	20, 27 を閉じ
55 〃 第 68 頁第 13 行	ニードルバルブ 2 2	バルブ 2 3
56 〃 第 14 行	ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 0
57 〃 第 15 行	バルブ 10 及び 17	バルブ 22 及び 23
58 〃 第 69 頁第 0 行	ニードルバルブ 2 0	バルブ 2 7
59 〃 第 0 行	バルブ 2 7	バルブ 2 0
60 〃 第 13 行	図 15	図 15, 15'
61 〃 第 66 頁第 7 行	バルブ 23, 26, ニードルバルブ 22,	バルブ 20, 23, 26, バルブ 23

訂正又は訂正箇所	項	正
62 〃 第 66 頁第 0 行	2 0 を閉じ	20, 27 を閉じ
63 〃 第 68 頁第 0 行	図 15 のバルブ	図 15 のバルブ
64 〃 第 7 行	ニードルバルブ 0 0	バルブ 0 0
65 〃 第 0 行	バルブ 0 0 を	バルブ 0 0 を
66 〃 第 12 行	ニードルバルブ 0 3	バルブ 0 0
67 〃 第 10 行	バルブ 0 0	バルブ 0 0

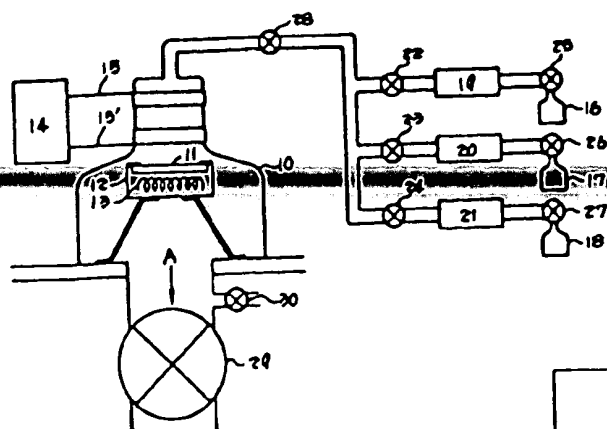
(2) 第 0 図を図 15 の通りに訂正する。

7. 添付書類の目録

第 0 図及び第 6 図を添付した図面

1 図

第 3 図



第 4 図

